

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-088008

(43)Date of publication of application : 02.04.1996

(51)Int.Cl.

H01M 4/86

H01M 4/88

H01M 8/10

(21)Application number : 06-251390

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 19.09.1994

(72)Inventor : KAWAHARA TATSUYA

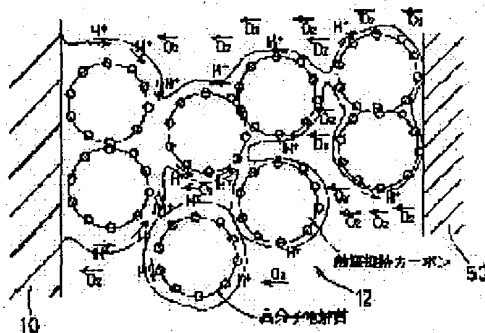
MIZUNO SEIJI

(54) FUEL CELL AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To further enhance layer the battery performance.

CONSTITUTION: Electrode catalyst layer forming paste prepared by mixing a catalyst carrying carbon in a polymer electrolyte solution and an organic solvent is dripped on the surface of a Teflon sheet, and a paste printed material with uniform thickness is formed with a doctor blade. When the paste printed material stands within a sealed container, the catalyst carrying carbon is precipitated and stacked on the Teflon sheet. The polymer electrolyte solution is left as a supernatant liquid of the stacked layer. When a thin film is formed by drying, on the upper surface side of the film, the amount of the polymer electrolyte is increased and voids between the catalyst carrying carbon particles are made small, and on the bottom side of the film, the amount of the polymer electrolyte is decreased and the voids are made large. The film becomes an electrode catalyst layer formed by stacking the catalyst carrying carbon particles, and the side having the large amount of polymer electrolyte is brought into close contact with an electrolyte film 10, and the side having large voids is brought into close contact with a cathode 50. The conductivity of hydrogen ions on the interface with the electrolyte film is enhanced, and the diffusion permeability of a reaction gas on the interface with an electrode



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.08.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-88008

(43)公開日 平成8年(1996)4月2日

(51)Int.Cl.⁶

H 0 1 M 4/86

識別記号

B

M

K

庁内整理番号

9444-4K

F I

技術表示箇所

4/88

8/10

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 15 頁)

(21)出願番号

特願平6-251390

(22)出願日

平成6年(1994)9月19日

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72)発明者 川原 竜也

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 水野 誠司

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

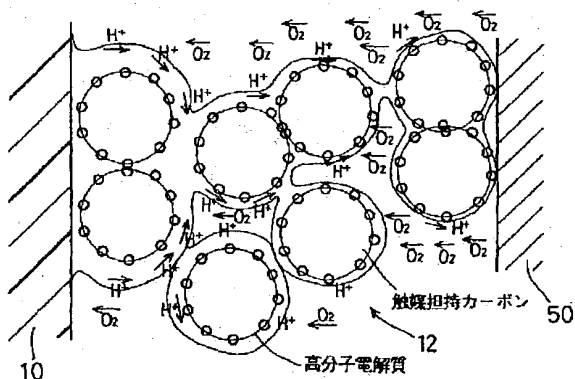
(74)代理人 弁理士 下出 隆史 (外1名)

(54)【発明の名称】 燃料電池とその製造方法

(57)【要約】

【目的】 電池性能のより一層の向上を図る。

【構成】 触媒担持カーボンを高分子電解質溶液と有機溶媒に混合して調製した電極触媒層形成用ペーストを、テフロンシート表面に滴下し、ドクターブレードにより均一厚さのペースト印刷物とする。このペースト印刷物を密閉容器内で静置すると、この静置の間に、触媒担持カーボンはテフロンシート上に沈降積層する。そして、積層の上澄みとして高分子電解質溶液が残る。これを乾燥を経て薄膜形成すると、膜の上面側では高分子電解質量が多くて触媒担持カーボン間の空隙が小さくなり、膜の底面側では高分子電解質量が少なくこの空隙が大きくなる。この膜は、触媒担持カーボンが積層してなる電極触媒層となり、高分子電解質量が多い側を電解質膜10と密着させ、空隙が大きい側をカソード50と密着させる。よって、電解質膜との界面での水素イオンの導電性を高め、電極との界面での反応ガスの拡散透過性を高める。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素イオンの選択透過性を有する固体高分子電解質膜に触媒担持体を積層してなる電極触媒層を密着させ、該固体高分子電解質膜を該電極触媒層を介在させて一対のガス拡散性の電極で挟持した燃料電池であって、
前記電極触媒層は、水素イオンの選択透過性を有する高分子電解質で被覆した触媒担持体を積層してなり、
前記電極触媒層における触媒担持体間の空隙は、前記触媒担持体を被覆する前記高分子電解質量を前記触媒担持体の積層方向に沿って変えることによって、前記固体高分子電解質膜側より前記電極側で大きくされていることを特徴とする燃料電池。

【請求項2】 請求項1記載の燃料電池の製造方法であって、
前記触媒担持体と前記高分子電解質溶液と揮発性の有機溶媒との混合溶液を準備する準備工程と、
該混合溶液を薄膜状に延ばし、前記揮発性の有機溶媒が揮発しない環境に前記触媒担持体が沈降できる時間に亘って静置する静置工程と、
前記薄膜状に延ばされた混合溶液から、乾燥処理を経て薄膜を形成する膜形成工程と、
該形成された薄膜を、前記静置時に上面となっていた側の膜面が前記固体高分子電解質膜の膜面と接合するよう、前記固体高分子電解質膜に密着する密着工程とを備えることを特徴とする燃料電池の製造方法。

【請求項3】 請求項1記載の燃料電池の製造方法であって、
前記触媒担持体と前記高分子電解質溶液と揮発性の有機溶媒との混合溶液を準備する準備工程と、
該混合溶液を、前記揮発性の有機溶媒が揮発しない環境に置かれて回転する回転容器に入れ込み、該入れ込まれた混合溶液に遠心力を及ぼして該混合溶液を薄膜状に延ばす薄膜化工程と、
前記薄膜状に延ばされた混合溶液から、乾燥処理を経て薄膜を形成する膜形成工程と、
該形成された薄膜を、前記回転容器の回転時に回転容器内で内側となっていた側の膜面が前記固体高分子電解質膜の膜面と接合するよう、前記固体高分子電解質膜に密着する密着工程とを備えることを特徴とする燃料電池の製造方法。

【請求項4】 請求項2又は請求項3記載の燃料電池の製造方法であって、
請求項2又は請求項3記載の準備工程は、粒径の異なる少なくとも二以上の触媒担持体と前記高分子電解質溶液と揮発性の有機溶媒との混合溶液を準備する工程である。

【請求項5】 請求項1記載の燃料電池の製造方法であって、
前記触媒担持体に対する前記高分子電解質量が異なる二

以上の混合溶液を、前記触媒担持体と前記高分子電解質溶液と揮発性の有機溶媒とを混合して準備する工程と、
該二以上の混合溶液を用いて、前記触媒担持体に対する前記高分子電解質量が異なる二以上の薄膜を形成する工程と、

該形成された二以上の薄膜を、前記触媒担持体に対する前記高分子電解質量が多い順に前記固体高分子電解質膜に積層する工程とを備えることを特徴とする燃料電池の製造方法。

10 【請求項6】 触媒担持体を積層してなる電極触媒層とガス拡散性の電極とを密着させて一対ずつ備える燃料電池であって、
前記電極触媒層は、水素イオンの選択透過性を有する高分子電解質で被覆した触媒担持体を積層してなり、
前記電極触媒層における触媒担持体間の空隙は、前記触媒担持体を被覆する前記高分子電解質量を前記触媒担持体の積層方向に沿って変えることによって、前記電極側で大きくされており、
前記一対の電極触媒層は、前記触媒担持体間の空隙が小さい側同士が密着するよう接合されていることを特徴とする燃料電池。

20 【請求項7】 請求項6記載の燃料電池の製造方法であって、
請求項2又は請求項3記載の準備工程と、
請求項2記載の静置工程又は請求項3記載の薄膜化工程のいずれかの工程と、
請求項2又は請求項3記載の膜形成工程と、
該形成された薄膜を一対用意する工程と、
該用意された一対の薄膜を前記静置工程において静置時に上面となっていた側の膜面同士を密着させて接合する接合工程か、該用意された一対の薄膜を前記薄膜化工程において回転容器内で内側となっていた側の膜面同士を密着させて接合する接合工程のいずれかの接合工程とを備えることを特徴とする燃料電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

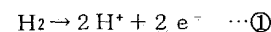
【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、水素イオンの選択透過性を有する固体高分子電解質膜に触媒担持体を電極触媒層を介在させて一対のガス拡散性の電極で挟持した燃料電池とその製造方法に関する。

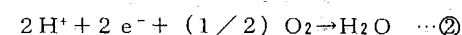
【0002】

【従来の技術】 この種の燃料電池では、固体高分子電解質膜を挟持する両電極においてその極性に応じて以下に記す反応式で示される電極反応を進行させ、電気エネルギーを得ている。

【0003】 アノード（水素極）：



【0004】 カソード（酸素極）：



【0005】 アノードで式①の反応により生成した水素

イオンは、 H^+ ($\times H_2O$) の水和状態で固体高分子電解質膜を透過 (拡散) し、膜を透過した水素イオンは、カソードで式②の反応に供される。このアノードおよびカソードにおける電極反応は、固体高分子電解質膜に密着した電極触媒層を反応サイトとし、当該電極触媒層における触媒と固体高分子電解質膜との界面で進行する。

【0006】この触媒と固体高分子電解質膜との界面が増大し界面形成が均一化すれば、上記した①、②の反応がより円滑且つ活発に進行する。よって、この界面の増大と均一化を図るべく、特公表平 5-507583 では、電極触媒層を触媒担持カーボンがプロトン伝導性イオノマーに分散された状態のものとする技術が提案されている。なお、プロトン伝導性イオノマーは、固体高分子電解質膜と同一の機能である水素イオンの選択透過を発揮する高分子電解質溶液 (ナフィオン溶液: ナフィオンは米国デュポン社の商品名) に外ならない。

【0007】この電極触媒層の形成には、触媒担持カーボンが高分子電解質溶液に分散された電極触媒層形成用ペーストが用いられる。つまり、この電極触媒層形成用ペーストを固体高分子電解質膜に直接塗布する、或いは、ペーストから膜成形して得たシートを固体高分子電解質膜にプレスすることで、固体高分子電解質膜に密着した電極触媒層が形成されている。これにより、電極触媒層における触媒の界面は、固体高分子電解質膜ばかりか高分子電解質とでも形成されるため、界面の増大と均一化が図られている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】アノード、カソードにおける上記した①、②の反応の円滑化および活発化には、電極触媒層における触媒の界面の増大や界面形成の均一化のほか、電極触媒層における反応ガスの拡散透過と水素イオンの導電が不可欠である。ところが、上記公報で提案された燃料電池では、電極触媒層において触媒担持カーボンが高分子電解質に平均的に分散されているため、次のような問題点が指摘されている。

【0009】触媒担持カーボンが高分子電解質に分散された電極触媒層では、高分子電解質は隣接する触媒担持カーボン間の空隙に介在し、触媒担持カーボンはこの高分子電解質によりバインドされたような状態で存在する。このため、電極触媒層における高分子電解質の量を増やせば、触媒担持カーボン間の空隙に介在する高分子電解質量が増大する。よって、電極触媒層における触媒担持カーボン間の空隙が小さくなり、反応ガスの拡散透過性は低下する。その反面、電極触媒層における水素イオンの導電性は、高分子電解質量が増えるほど高まる。一方、高分子電解質量を少なくすれば、触媒担持カーボン間の空隙が大きくなって反応ガスの拡散透過性は高まる反面、水素イオンの導電性は低くなる。つまり、反応ガスの拡散透過性と水素イオンの導電性とは、相反する特性である。

【0010】電極触媒層において触媒担持カーボンを高分子電解質に平均的に分散されていた従来の燃料電池では、高分子電解質量の増減により上記したように反応ガスの拡散透過性と水素イオンの導電性とは変化する。このため、電極触媒層において好適な反応ガスの拡散透過性と水素イオンの導電性とは両立させることは困難であり、電池性能の向上の余地が残されている。

【0011】また、反応ガスの拡散透過性については、反応ガスをその流入箇所から速やかに拡散透過させる必要上、電極触媒層内側 (固体高分子電解質膜側) より外側 (ガス拡散電極側) で高いことが望ましい。一方、水素イオンの導電性については、水素イオンを速やかに固体高分子電解質膜に拡散させる都合上、ガス拡散電極側より固体高分子電解質膜側で高いことが望ましい。しかしながら、上記従来の燃料電池では、反応ガスの拡散透過性と水素イオンの導電性とは電極触媒層の内側から外側に亘ってそれぞれ一律となる。このため、反応ガスの拡散透過性と水素イオンの導電性とは層の内側と外側で高低をつけることができず、この点からも電池性能の向上の余地が残されている。換言すれば、層の内側から外側に亘って一律な反応ガスの拡散透過性により、ガス拡散電極側での反応ガスの拡散速度が制約される。一方、一律な水素イオンの導電性により、固体高分子電解質膜側での水素イオンの導電速度が制約される。このため、電極触媒層における触媒利用の効率が低く電池性能の更なる向上が阻害されていた。

【0012】本発明は、上記問題点を解決するためになされ、電池性能の更なる向上を図ると共に、高い電池性能を有する燃料電池の簡便な製造方法を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】かかる目的を達成するために請求項 1 記載の燃料電池の採用した手段は、水素イオンの選択透過性を有する固体高分子電解質膜に触媒担持体を積層してなる電極触媒層を密着させ、該固体高分子電解質膜を該電極触媒層を介在させて一対のガス拡散性の電極で挟持した燃料電池であって、前記電極触媒層は、水素イオンの選択透過性を有する高分子電解質で被覆した触媒担持体を積層してなり、前記電極触媒層における触媒担持体間の空隙は、前記触媒担持体を被覆する前記高分子電解質量を前記触媒担持体の積層方向に沿って変えることによって、前記固体高分子電解質膜側より前記電極側で大きくされていることをその要旨とする。

【0014】そして、この請求項 1 記載の燃料電池を製造するために請求項 2 記載の製造方法で採用した手順は、前記触媒担持体と前記高分子電解質溶液と揮発性の有機溶媒との混合溶液を準備する準備工程と、該混合溶液を薄膜状に延ばし、前記揮発性の有機溶媒が揮発しない環境に前記触媒担持体が沈降できる時間に亘って静置する静置工程と、前記薄膜状に延ばされた混合溶液が

5

ら、乾燥処理を経て薄膜を形成する膜形成工程と、該形成された薄膜を、前記静置時に上面となっていた側の膜面が前記固体高分子電解質膜の膜面と接合するよう、前記固体高分子電解質膜に密着する密着工程とを備えることをその要旨とする。

【0015】また、請求項3記載の製造方法で採用した手順は、前記触媒担持体と前記高分子電解質溶液と揮発性の有機溶媒との混合溶液を準備する準備工程と、該混合溶液を、前記揮発性の有機溶媒が揮発しない環境に置かれて回転する回転容器に入れ込み、該入れ込まれた混合溶液に遠心力を及ぼして該混合溶液を薄膜状に延ばす薄膜化工程と、前記薄膜状に延ばされた混合溶液から、乾燥処理を経て薄膜を形成する膜形成工程と、該形成された薄膜を、前記回転容器の回転時に回転容器内で内側となっていた側の膜面が前記固体高分子電解質膜の膜面と接合するよう、前記固体高分子電解質膜に密着する密着工程とを備えることをその要旨とする。

【0016】この場合、請求項4記載の燃料電池の製造方法では、請求項2又は請求項3記載の準備工程を、粒径の異なる少なくとも二以上の触媒担持体と前記高分子電解質溶液と揮発性の有機溶媒との混合溶液を準備する工程とした。

【0017】また、請求項1記載の燃料電池を製造するために請求項5記載の製造方法で別途採用した手順は、前記触媒担持体に対する前記高分子電解質量が異なる二以上の混合溶液を、前記触媒担持体と前記高分子電解質溶液と揮発性の有機溶媒とを混合して準備する工程と、該二以上の混合溶液を用いて、前記触媒担持体に対する前記高分子電解質量が異なる二以上の薄膜を形成する工程と、該形成された二以上の薄膜を、前記触媒担持体に対する前記高分子電解質量が多い順に前記固体高分子電解質膜に積層する工程とを備えることをその要旨とする。

【0018】また、上記目的を達成するために請求項6記載の燃料電池の採用した手段は、触媒担持体を積層してなる電極触媒層とガス拡散性の電極とを密着させて一対ずつ備える燃料電池であって、前記電極触媒層は、水素イオンの選択透過性を有する高分子電解質で被覆した触媒担持体を積層してなり、前記電極触媒層における触媒担持体間の空隙は、前記触媒担持体を被覆する前記高分子電解質量を前記触媒担持体の積層方向に沿って変えることによって、前記電極側で大きくされており、前記一対の電極触媒層は、前記触媒担持体間の空隙が小さい側同士が密着するよう接合されていることをその要旨とする。

【0019】そして、この請求項6記載の燃料電池を製造するために請求項7記載の製造方法で採用した手順は、請求項2又は請求項3記載の準備工程と、請求項2記載の静置工程又は請求項3記載の薄膜化工程のいずれかの工程と、請求項2又は請求項3記載の膜形成工程

6

と、該形成された薄膜を一対用意する工程と、該用意された一対の薄膜を前記静置工程において静置時に上面となっていた側の膜面同士を密着させて接合する接合工程か、該用意された一対の薄膜を前記薄膜化工程において回転容器内で内側となっていた側の膜面同士を密着させて接合する接合工程のいずれかの接合工程とを備えることをその要旨とする。

【0020】

【作用】上記構成を有する請求項1記載の燃料電池では、電極触媒層における触媒担持体は、水素イオンの選択透過性を有する高分子電解質で被覆された状態で積層している。隣接する触媒担持体間では、触媒担持体回りの高分子電解質同士の接触がおきる。ところで、高分子電解質量は触媒担持体の積層方向に沿って変えられているので、触媒担持体回りの高分子電解質同士の接触のおき具合も触媒担持体の積層方向に沿って変わることになる。その一方、触媒担持体回りの高分子電解質同士の接触のおき具合は、隣接する触媒担持体間の間隔を占める高分子電解質量に反映する。よって、高分子電解質量が多ければ隣接する触媒担持体間の間隔を占める高分子電解質量も増えて、触媒担持体間の空隙は小さくなり、高分子電解質量が少なれば間隔を占める高分子電解質量も少なくなって、触媒担持体間の空隙は大きくなる。このため、請求項1記載の燃料電池では、高分子電解質量を変えることで電極触媒層における触媒担持体間の空隙を固体高分子電解質膜側より電極側で大きくして、反応ガスの拡散透過性を電極側で高め、固体高分子電解質膜側で低くすることができる。一方、高分子電解質量については、触媒担持体間の空隙とは逆に、電極側より固体高分子電解質膜側で多くなり、水素イオンの導電性を固体高分子電解質膜側で高めて電極側で低くすることができる。

【0021】請求項2記載の製造方法では、準備工程を経ることで、混合溶液中での触媒担持体の分散を通して、触媒担持体を高分子電解質溶液で覆われた状態とする。その後、静置工程を経ることで、膜状に延ばされた混合溶液において、触媒担持体を沈降させる。この沈降により、触媒担持体は、膜状に延ばされた混合溶液の底側に積層する。一方、高分子電解質溶液は、触媒担持体の積層においては触媒担持体を覆った状態で存在するものの、有機溶媒と共に積層の上澄みとしても存在する。

【0022】次いで、膜形成工程を経ることで、触媒担持体が積層してなる薄膜を形成する。つまり、膜形成工程の乾燥の処理の間に、混合溶液中の揮発性の有機溶媒と高分子電解質溶液の溶液分とを乾燥蒸発させる。これにより、高分子電解質溶液で覆われていた個々の触媒担持体は高分子電解質で被覆されると共に、この触媒担持体が積層した薄膜が形成される。この場合、静置工程において触媒担持体の積層の上澄みとして高分子電解質溶液を存在させるので、積層における上方の触媒担持体

は、この上澄みにおける高分子電解質溶液の高分子電解質により更に被覆される。つまり、触媒担持体の積層の上方、即ち静置時に上面となっていた側では、触媒担持体を被覆する高分子電解質量が多くなる。よって、触媒担持体が積層してなる薄膜において、その底面側では高分子電解質量が少なく、薄膜の上面側で高分子電解質量が多くなる。このため、この薄膜では、高分子電解質量が多い上面側（静置時に上面となっていた側）で、小さい触媒担持体間の空隙と高い水素イオンの導電性が発現し、高分子電解質量が少ない底面側で、大きい触媒担持体間の空隙と低い水素イオンの導電性が発現する。

【0023】その後、密着工程を経ると、触媒担持体間の空隙が小さくて高い水素イオンの導電性が発現した薄膜上面が固体高分子電解質膜の膜面と接合することになる。一方、水素イオンの導電性が低くて大きな触媒担持体間の空隙が発現した薄膜底面は、一對のガス拡散性の電極での挟持を経て燃料電池が完成するとガス拡散性の電極側となる。

【0024】請求項3記載の製造方法では、準備工程を経ることで、触媒担持体を高分子電解質溶液で覆われた状態とする。その後、薄膜化工程を経ることで、回転容器において混合溶液に遠心力を及ぼし、この混合溶液を容器内壁に沿って膜状に延ばす。しかも、膜状に延ばされた混合溶液において、遠心力により触媒担持体を強制的に沈降させる。この沈降により、触媒担持体は、膜状に延ばされた混合溶液の底側（容器内壁側）に短時間のうちに積層する。一方、高分子電解質溶液は、触媒担持体の積層においては触媒担持体を覆った状態で存在するものの、有機溶媒と共に積層の上澄みとしても存在する。

【0025】次いで、膜形成工程を経ることで、請求項2記載の製造方法と同様、触媒担持体が積層してなる薄膜を形成する。つまり、膜形成工程の乾燥の処理の間の有機溶媒や高分子電解質溶液の溶液分の乾燥蒸発により、高分子電解質で被覆された触媒担持体が積層してなる薄膜を形成する。この場合、薄膜化工程においては、請求項2記載の静置工程と同様、触媒担持体の積層の上澄みとして高分子電解質溶液を存在させるので、触媒担持体の積層の上方、即ち回転容器内での内側では、触媒担持体を被覆する高分子電解質量を多くする。よって、触媒担持体が積層してなる薄膜において、その底面側では高分子電解質量が少なく上面側で高分子電解質量が多くなる。このため、この薄膜でも、請求項2記載の製造方法と同様、高分子電解質量が多い上面側（回転容器内での内側）で、小さい触媒担持体間の空隙と高い水素イオンの導電性が発現し、高分子電解質量が少ない底面側で、大きい触媒担持体間の空隙と低い水素イオンの導電性が発現する。

【0026】その後、密着工程を経ると、触媒担持体間の空隙が小さくて高い水素イオンの導電性が発現した薄

膜上面が固体高分子電解質膜の膜面と接合することになる。一方、水素イオンの導電性が低くて大きな触媒担持体間の空隙が発現した薄膜底面は、ガス拡散性の電極側となる。

【0027】請求項4記載の燃料電池の製造方法では、請求項2又は請求項3記載の準備工程において、粒径の異なる少なくとも二以上の触媒担持体を混合した混合溶液を準備することとした。よって、膜状に延ばされた混合溶液では、粒径の大きい触媒担持体が先に沈降し粒径が小さいほど遅く沈降する。このため、触媒担持体の積層は、触媒担持体の粒径に応じた積層部の積み重ねとなる。そして、各積層部では触媒担持体の粒径が異なることから、隣接する触媒担持体間の空隙が各積層部ごとで異なる。つまり、混合溶液の底側の積層部ほどこの割合が大きく底側から離れる積層部ほど小さくなる。

【0028】従って、その後の工程を経ることで、電極触媒層では、固体高分子電解質膜と接合する側で触媒担持体間の空隙が小さくて水素イオンの導電性が高くなり、ガス拡散性の電極側でより水素イオンの導電性が低くて触媒担持体間の空隙が大きくなる。

【0029】請求項5記載の製造方法では、触媒担持体に対する高分子電解質量が異なる二以上の混合溶液を準備し、この高分子電解質量が異なる二以上の薄膜を形成する。そして、高分子電解質量が多い順に、二以上の薄膜を固体高分子電解質膜に積層する。従って、固体高分子電解質膜側ほど高分子電解質量が多くなるため、この製造方法でも、電極触媒層において、固体高分子電解質膜側で触媒担持体間の空隙が小さくて水素イオンの導電性が高くなり、ガス拡散性の電極側でより水素イオンの導電性が低くて触媒担持体間の空隙が大きくなる。

【0030】また、請求項6記載の燃料電池にあっても、高分子電解質量を触媒担持体の積層方向に沿って変えることで、請求項1記載の燃料電池と同様に、電極触媒層における触媒担持体間の空隙を電極側で大きくして、反応ガスの拡散透過性を電極側で高くその反対側で低くしている。一方、高分子電解質量については、触媒担持体間の空隙とは逆に、電極側で小さくその反対側で大きくなり、水素イオンの導電性を電極側で低くその反対側で高くすることができる。そして、一對の電極触媒層は、触媒担持体間の空隙が小さい側同士、即ち高分子電解質量が多くて水素イオンの導電性が高い側同士が密着するよう接合されている。よって、この高分子電解質量が多くて水素イオンの導電性が高い側同士の密着領域は、燃料電池において、水素イオンの選択透過性を有する電解質膜として機能する。

【0031】請求項7記載の製造方法では、準備工程を経ることで、触媒担持体を高分子電解質溶液で覆われた状態とする。その後は、静置工程又は薄膜化工程のいずれかの工程を経ることで、膜状に延ばされた混合溶液において触媒担持体の沈降を図り、触媒担持体を、膜状に

延ばされた混合溶液の底側に積層させる。一方、高分子電解質溶液を、触媒担持体の積層においては触媒担持体を覆った状態で存在させ、積層の上には有機溶媒と共に上澄みとしても存在させる。

【0032】次いで、膜形成工程を経ることで、有機溶媒や高分子電解質溶液の溶液分の乾燥蒸発により、高分子電解質で被覆された触媒担持体が積層してなる薄膜を形成する。この場合、前工程において触媒担持体の積層の上澄みとして高分子電解質溶液を存在させるので、触媒担持体の積層の上方では、触媒担持体を被覆する高分子電解質量を多くする。よって、触媒担持体が積層してなる薄膜において、その底面側では高分子電解質量が少なく上面側で高分子電解質量が多くなる。このため、この薄膜でも、高分子電解質量が多い上面側で、小さい触媒担持体間の空隙と高い水素イオンの導電性が発現し、高分子電解質量が少ない底面側で、大きい触媒担持体間の空隙と低い水素イオンの導電性が発現する。

【0033】その後、いずれかの接合工程を経ると、高分子電解質量が多くて水素イオンの導電性が高い側同士が密着し、その密着領域は、燃料電池において、水素イオンの選択透過性を有する固体高分子電解質膜と同一の機能を果たす領域となる。また、高分子電解質量が多くて水素イオンの導電性が高い側と反対側は、水素イオンの導電性が低くて大きな触媒担持体間の空隙をもって、ガス拡散性の電極側と密着する。

【0034】

【実施例】次に、本発明の構成・作用を一層明らかにするために、以下本発明の好適な実施例について説明する。図1は、この実施例における燃料電池（固体高分子型燃料電池）のセル構造の模式図である。

【0035】図示するように、セルは、膜状の電解質である電解質膜10と、この電解質膜10の膜面に密着したカソード側電極触媒層12およびアノード側電極触媒層14と、これら各電極触媒層に密着したカソード50およびアノード52とにより構成されている。

【0036】電解質膜10は、水素イオンに対するイオン交換基としてスルホン基を有する固体高分子電解質膜であり、水素イオンを膜厚方向に沿って選択的に透過する。具体的に説明すると、電解質膜10は、フッ素系スルホン酸高分子樹脂から作製された固体高分子電解質膜（例えばパーフルオロカーボンスルホン酸高分子膜（商品名：ナフィオン、Du Pont社製））であり、その膜厚は120μm程度である。

【0037】カソード側電極触媒層12、アノード側電極触媒層14は、カソード50、アノード52と電解質膜10との間に介在し、これらのホットプレスを経ることで、電解質膜10の膜面および各電極の電解質側の電極表面に密着される。このカソード側電極触媒層12、アノード側電極触媒層14は、触媒として白金を20wt%担持したカーボン粒子が積層したものであり、後述

の製造工程を経て形成される。なお、図1においては、カソード側電極触媒層12、アノード側電極触媒層14を構成するカーボン粒子は誇張して描かれている。

【0038】カソード50、アノード52は、多孔質でガス透過性を有すると共に導電性のポラスカーボンにより形成されており、その気孔率は60ないし80%である。また、カソード50およびアノード52には、対応する電極触媒層側にそれぞれ流路41が形成されている。なお、このカソード50およびアノード52は、ポラスカーボンであることから、隣接する燃料電池セルを仕切るセパレータとしての機能をも果たす。

【0039】上記した構成の燃料電池は、各極に流路41、43から燃料ガス（加湿水素ガス、酸素ガス）が供給されると、供給された燃料ガスは、カソード50、アノード52を透過（拡散）して、カソード側電極触媒層12、アノード側電極触媒層14に到る。そして、その燃料ガスは、当該電極触媒層において、上述した式①、②に示す反応に供される。つまり、アノード52側では、式②の反応の進行により生成した水素イオンは、 $H^+ (xH_2O)$ の水和状態で電解質膜10を透過（拡散）し、膜を透過した水素イオンは、カソード50で式③の反応に供される。なお、この反応はカソード側電極触媒層12、アノード側電極触媒層14の触媒作用により促進して進行する。

【0040】次に、上記した燃料電池（セル）の製造工程について順を追って説明する。最初に、触媒担持カーボンと高分子電解質溶液と揮発性の有機溶媒との混合溶液を準備する準備工程について説明する。この準備工程では、まず、混合対象物を以下のように秤量する。つまり、白金（平均粒径約1nm）を20wt%担持した触媒担持カーボン（平均粒径約20nm）1gに対し、電解質膜10と同質のフッ素系スルホン酸高分子樹脂溶液（当該樹脂の固形分が5wt%で配合された溶液）を10ml秤量する。更に、有機溶媒として、エチレングリコールモノイソプロピルエーテルおよびイソプロパノールをそれぞれ5mlずつ秤量する。なお、有機溶媒に限らず、前記の溶媒以外にもカーボンの分散が良好で電解質膜に悪影響を与えないものであればよい。

【0041】そして、必要なだけの量の触媒担持カーボン、フッ素系スルホン酸高分子樹脂溶液および有機溶媒をこの比率で用意する。次いで、用意した触媒担持カーボン等を密閉容器に入れ込み、この密閉容器中で触媒担持カーボンを超音波分散させる。こうして、準備工程が完了し電極触媒層を形成するための混合溶液、即ち電極触媒層形成用ペーストが調製される。この準備工程において、触媒担持カーボンは、フッ素系スルホン酸高分子樹脂溶液で覆われて溶液に分散した状態となる。

【0042】この場合、触媒担持カーボン1gに対するフッ素系スルホン酸高分子樹脂溶液の溶液量は、種々変更可能である。しかし、個々の触媒担持カーボンがフッ

素系スルホン酸高分子樹脂溶液におけるフッ素系スルホン酸高分子樹脂で被覆できる容量であることが必要である。

【0043】この準備工程に際して、用意した触媒担持カーボン等の原料のほか、密閉容器を予め冷却しておくことが望ましい。このように冷却しておくこと、有機溶媒蒸気と空气中酸素とが白金触媒により反応してしまうことを防止できるからである。また、密閉容器を不活性ガスで置換する若しくは希薄酸素下におく等の処置も、有機溶媒蒸気の反応を防止する点で効果的である。更に、電極触媒層形成用ペーストのレオロジー特性に悪影響を与えない程度に、水やケトン、エステル等、酸素と反応しない溶媒を添加して混合しておくこともできる。なお、超音波分散に替えて、ホモジナイザ、ボールミル、遊星ミル等を用いた分散方法を採用することもできる。

【0044】その後は、以下の静置工程を行なう。つまり、まず前準備として、厚さ300 μ mのテフロンシートを水平に維持された平面板の上面に固定し、テフロンシート表面をエタノールで洗浄する。次いで、上記調製済みの電極触媒層形成用ペーストをテフロンシート表面に滴下し、ドクターブレードにより200 μ mの均一厚さで電極触媒層形成用ペーストを薄膜状に延ばしペースト印刷物を得る。この際、ドクターブレードのクリアランスを調節することで、種々の厚み、即ち種々の触媒量の電極触媒層を得ることができる。

【0045】次に、テフロンシート上のペースト印刷物を密閉容器内に載置し、24時間静置する。この静置の間に亘っては、密閉容器内は、電極触媒層形成用ペーストの有機溶媒と同一の有機溶媒が、その飽和蒸気圧で封入されている。よって、ペースト印刷物は、ペーストの有機溶媒が揮発しない環境下で静置されることになる。この静置の間に、電極触媒層形成用ペーストにおける触媒担持カーボンはペースト印刷物において沈降する。この沈降の様子を図2、図3に模式的に表わす。

【0046】つまり、静置前には、図2に示すようにペースト印刷物において分散していた触媒担持カーボンは、静置の間に沈降し、図3に示すようにペースト印刷物の底側に積層する。この場合、触媒担持カーボンの積層状態に極端な粗密は見られず、触媒担持カーボンはほぼ均一に分布して積層する。一方、フッ素系スルホン酸高分子樹脂溶液は、触媒担持カーボンの積層においては触媒担持カーボンを覆った状態で存在するものの、有機溶媒と共に積層の上澄みとしても存在する。なお、24時間の静置時間は、触媒担持カーボンがペースト印刷物において沈降するに十分な時間である。

【0047】次いで、ペースト印刷物を常温乾燥に付した後に50℃で真空乾燥に処して、膜形成工程を行なう。つまり、この真空乾燥により、ペースト印刷物からは、有機溶媒とフッ素系スルホン酸高分子樹脂溶液の溶液分とが乾燥蒸発して除去される。このため、この膜形

成工程を経ることで、フッ素系スルホン酸高分子樹脂溶液で覆われていた個々の触媒担持カーボンは高分子電解質であるフッ素系スルホン酸高分子樹脂で被覆されると共に、この触媒担持カーボンが積層した薄膜が形成される。この場合、静置工程において触媒担持カーボンの積層の上澄みとしてフッ素系スルホン酸高分子樹脂溶液は存在するので、積層における上方の触媒担持カーボンは、この上澄みにおけるフッ素系スルホン酸高分子樹脂溶液のフッ素系スルホン酸高分子樹脂により更に被覆される。なお、以下の説明にあつては、フッ素系スルホン酸高分子樹脂を単に高分子電解質という。

【0048】つまり、触媒担持カーボンの積層の上方、即ち静置時に上面となっていた側では、触媒担持カーボンを被覆する高分子電解質量が多くなる。よって、形成された薄膜において、その底面側では高分子電解質量が少なく、薄膜の上面側で高分子電解質量が多くなる。このため、この薄膜は、高分子電解質量が多い膜上面側で小さい触媒担持カーボン間の空隙と高い水素イオンの導電性を備える。一方、高分子電解質量が少ない底面側で、大きい触媒担持カーボン間の空隙と低い水素イオンの導電性を備えることになる。

【0049】その後は、次のようにして燃料電池（セル）を完成された。まず、真空乾燥後のペースト印刷物をテフロンシートごと電解質膜10の両膜面に重ねてホットプレス（126℃×100kg/cm²）し、このホットプレスの後にテフロンシートを除去する。次いで、この電解質膜10をカソード50、アノード52で挟持した状態で更にホットプレス（126℃×100kg/cm²）した。上記した各工程を経て、電極触媒層形成用ペーストからカソード側電極触媒層12、アノード側電極触媒層14が形成されると共に、両電極触媒層を有する燃料電池（セル）が完成する。なお、ホットプレスに先立ちテフロンシートを除去し、ペースト印刷物を電解質膜10の両膜面に重ね、更にその両側をカソード50、アノード52で挟持した状態でホットプレスしてもよい。

【0050】こうして形成されたカソード側電極触媒層12、アノード側電極触媒層14における触媒担持カーボンと高分子電解質の存在の様子を、カソード側電極触媒層12を例に採り図をもって説明する。

【0051】カソード側電極触媒層12を模式的に表わした図4に示すように、各触媒担持カーボンは高分子電解質により被覆されている。しかし、触媒担持カーボン当たりの高分子電解質被覆量は、電解質膜10側で多くカソード50側で少ない。その一方、隣接する触媒担持カーボン間の空隙に高分子電解質が介在する介在量は電解質膜10側で多くカソード50側で少ない。このため、電極触媒層としての触媒担持カーボン間の空隙は、カソード50側で大きく電解質膜10側で小さい。よって、電解質膜10の膜面からカソード側電極触媒層12

への水素イオンの拡散は、カソード側電極触媒層 12 の電解質膜 10 側では高分子電解質質量が多いことから速やかに行なわれる。しかも、カソード 50 からカソード側電極触媒層 12 への反応ガス（酸素ガス）の拡散透過は、カソード側電極触媒層 12 のカソード 50 側では触媒担持カーボン間の空隙が大きいことから速やかに行なわれる。

【0052】このため、カソード側電極触媒層 12、アノード側電極触媒層 14 によれば、電解質膜 10 からの或いは電解質膜 10 への水素イオンの導電性を高めることができる。その反面、カソード 50、アノード 52 側では、これら電極からの反応ガスの拡散透過性を高めることができる。

【0053】よって、本実施例の燃料電池では、電極触媒層において、カソード 50、アノード 52 側で反応ガスの拡散速度を高め、電解質膜 10 側で水素イオンの導電速度を高めることができる。この結果、本実施例の燃料電池によれば、電極触媒層における触媒の利用効率を高めて電極反応をより円滑で活発にし、電池性能をより一層向上することができる。

【0054】次に、上記したカソード側電極触媒層 12、アノード側電極触媒層 14 を有する本実施例（第 1 *

*実施例）の燃料電池の性能評価について説明する。対比する比較例燃料電池（従来品）は、上記した実施例と同一の電池構成を備えるが、カソード側およびアノード側の電極触媒層の形成を静置工程を省略して行なった。つまり、比較例燃料電池では、第 1 実施例と同一の電極触媒層形成用ペーストからドクターブレードにより 200 μm の均一厚さでペースト印刷物を作製し、即座に薄膜して電解質膜 10 とホットプレスした。そして、両燃料電池について、I-V 特性を調べた。その結果を表 1 に示す。なお、評価条件は、以下の通りである。また、この表 1 には、後述する第 2 ないし第 6 実施例における燃料電池の特性も載せられている。

【0055】電極面積：144 cm^2 （12 $\text{cm} \times 12 \text{ cm}$ ）；

セル温度：75℃；

反応ガス圧：アノード；水素 0.2 MPa（2 at a）；

カソード；空気 0.2 MPa（2 at a）；

ガス加湿方法：バブリング法（アノード水温 90℃、カソード水温 80℃）；

20 ガス利用率：アノード；50%，カソード；20%；

【0056】

【表 1】

	サンプル区分	電流密度 (mA / cm ²)			
		300	500	1000	1500
電 圧	比較例	1	0.80	0.69	放電不能
	第1実施例	1.04	0.94	0.72	0.48
	第2実施例	1.05	0.95	0.76	0.52
	第3実施例	1.04	0.95	0.77	0.58
	第4実施例	1.04	0.94	0.73	0.49
	第5実施例	1.05	0.96	0.79	0.62
	第6実施例	1.04	0.94	0.73	0.50

【0057】この表 1 における数値（データ）は、比較例燃料電池について、電流密度が 300 mA/cm^2 の場合に測定された電池電圧値を 1 とし、その他の燃料電池については、その測定値をこの電池電圧値で規格化した相対値で表示した。

【0058】この表 1 から明らかなように、第 1 実施例の燃料電池では、各電流密度について比較例燃料電池より高い電池電圧が得られた。特に、高い電流密度（1500 mA/cm^2 ）では、比較例燃料電池では放電ができず使用不能であるのに対して、第 1 実施例の燃料電池では、300 mA/cm^2 の電流密度の場合のほぼ半分ではあるものの、電池電圧が得られた。よって、第 1 実施例の燃料電池では、高電流密度領域であっても、電極触媒層における触媒の利用効率を維持でき好ましい。

【0059】また、本実施例の製造工程によれば、ペースト印刷物を静置するという簡便な工程を採るだけで、高い電池性能を有する燃料電池を製造することができ

る。

【0060】次に、他の実施例（第 2 ないし第 6 実施例）について順次説明する。

【0061】第 2 実施例では、準備工程で準備した混合溶液（電極触媒層形成用ペースト）における触媒担持カーボンを以下のものとした点で上記した第 1 実施例と相違し、燃料電池セル構造等は第 1 実施例と同一である。

【0062】この第 2 実施例では、準備工程において、平均粒径約 1 nm の白金を 20 wt % 担持した第 1 のファースブラック（平均粒径約 20 nm）と平均粒径約 2 nm の白金を 20 wt % 担持した第 2 のファースブラック（平均粒径約 40 nm）とを 1 : 1 の比率で配合した混合ファースブラックを用意し、第 1 実施例と同じフッ素系スルホン酸高分子樹脂溶液と有機溶媒とで、電極触媒層形成用ペーストを調製した。この場合、混合ファースブラック 1 g に対するフッ素系スルホン酸高分子樹脂溶液と各有機溶媒の秤量量は、第 1 実施例と同

一である。つまり、この第2実施例では、粒径が異なる2種類の触媒担持体（第1、第2のファーンブラック）が分散した電極触媒層形成用ペーストを調製し、その後は第1実施例と同一の工程（静置工程、膜形成工程等）を経て燃料電池を製造した。

【0063】この場合、第2実施例の静置工程では、電極触媒層形成用ペーストで得られたペースト印刷物において、粒径の大きい第2のファーンブラックが先に沈降し、粒径が小さい第1のファーンブラックは遅く沈降する。このため、ペースト印刷物の底面側に第2のファーンブラックの積層部ができ、その上に第1のファーンブラックの積層部が積み重なる。そして、各積層部ではファーンブラックの粒径が異なることから、隣接するファーンブラックの空隙は、第2のファーンブラックの積層部で大きく、第1のファーンブラックの積層部で小さくなる。

【0064】しかも、この第2実施例でも、ファーンブラックの積層の上澄みとしてフッ素系スルホン酸高分子樹脂溶液は存在する。このため、第1のファーンブラックの積層部側では、ファーンブラックを被覆する高分子電解質が多くなり、底面側の第2のファーンブラックの積層部側では、高分子電解質が少なくなる。そして、その後の工程を経ることで、ペースト印刷物の上面側の第1のファーンブラックの積層部が電解質膜10に密着し、底面側の第2のファーンブラックの積層部が該当する電極に密着する。よって、この第2実施例にて形成された電極触媒層における第1、第2のファーンブラックと高分子電解質の存在の様子は、次のようになる。

【0065】即ち、カソード側電極触媒層12を例に採って模式的に示す図5に示すように、第1、第2のファーンブラックは高分子電解質により被覆されている。しかし、ファーンブラック当たりの高分子電解質被覆量は、電解質膜10側で多くカソード50側で少ない。その一方、隣接するファーンブラック間の空隙に高分子電解質が介在する介在量は、電解質膜10側で多くカソード50側で少なくなるので、電極触媒層としての触媒担持カーボン間の空隙は、カソード50側で大きく電解質膜10側で小さい。よって、電解質膜10の膜面からカソード側電極触媒層12への水素イオンの拡散は、カソード側電極触媒層12の電解質膜10側では高分子電解質が多いことから速やかに行なわれる。しかも、カソード50からカソード側電極触媒層12への反応ガス（酸素ガス）の拡散透過は、カソード側電極触媒層12のカソード50側では触媒担持カーボン間の空隙が大きいことから速やかに行なわれる。

【0066】このため、第2実施例の燃料電池におけるカソード側電極触媒層12、アノード側電極触媒層14によっても、カソード50、アノード52側で反応ガスの拡散速度を高め、電解質膜10側で水素イオンの導電

速度を高めることができる。この結果、この第2実施例の燃料電池でも、電極触媒層における触媒の利用効率を高めて電極反応をより円滑で活発にし、電池性能をより一層向上することができる。

【0067】そして、表1における第2実施例の燃料電池についてのデータから明らかなように、第2実施例の燃料電池によっても、各電流密度について比較例燃料電池より高い電池電圧が得られると共に、高電流密度領域であっても、電極触媒層における触媒の利用効率を維持できた。

【0068】また、この第2の実施例においては、触媒担持カーボンの粒径を変えることによっても触媒担持カーボン粒子間の空隙の大きさを変えているが、触媒担持カーボンの粒子自体は、略均一に分布している。このため、上記した第1の実施例に比較して高電流密度領域での電圧降下を小さくすることができる。

【0069】次に、第3実施例について説明する。この第3実施例では、電極触媒層形成用ペーストに用いる触媒担持体の種類が上記の第2実施例と相違し、燃料電池セル構造等はやはり第1実施例と同一である。

【0070】この第3実施例では、準備工程において、ファーンブラックとアセチレンブラックとを用いた。そして、平均粒径約1nmの白金を20wt%担持したファーンブラック（平均粒径約20nm）と平均粒径約3nmの白金を20wt%担持したアセチレンブラック（平均粒径約40nm）とを1:1の比率で配合して、電極触媒層形成用ペーストを調製した。

【0071】この第3実施例の静置工程においても、粒径の大きいアセチレンブラックが先に沈降し、粒径が小さいファーンブラックは遅く沈降する。このため、ペースト印刷物の底面側にアセチレンブラックの積層部ができ、その上にファーンブラックの積層部が積み重なる。そして、ペースト印刷物の上面側のファーンブラックの積層部が電解質膜10に密着し、底面側のアセチレンブラックの積層部が該当する電極に密着する。よって、第2実施例と同様に、電極触媒層の電解質膜側では高分子電解質が多くて触媒担持カーボン間の空隙が小さく、電極側で高分子電解質が少なくて触媒担持カーボン間の空隙が大きくなる。従って、第3実施例の燃料電池でも、電極触媒層における触媒の利用効率を高めて電極反応をより円滑で活発にし、電池性能をより一層向上することができる。

【0072】また、表1における第3実施例の燃料電池についてのデータから明らかなように、第3実施例の燃料電池によっても、各電流密度について比較例燃料電池より高い電池電圧が得られると共に、高電流密度領域であっても、電極触媒層における触媒の利用効率を維持できた。

【0073】この第3実施例では、電極触媒層の電極（カソード50、アノード52）に密着する側に、触媒

担持体としてアセチレンブラックを用いた。このアセチレンブラックは、表面官能基が少なく大きな疎水性を有する。よって、第3実施例の燃料電池では、カソード側電極触媒層12、アノード側電極触媒層14に電極側で疎水性を付与することができる。このため、次のような利点がある。

【0074】カーボン表面が強い親水性を示す場合、高分子電解質とカーボン表面との間に水が溜まり易い傾向がある。これは、高分子電解質の含水率を上げ、導電性を向上させることには効果があるが、過剰な水分、具体的には過剰な生成水がある場合には、水の相が高分子電解質との界面にできてしまい、触媒へのガス拡散を阻害する。逆に、カーボン表面が疎水性を示す場合には、高分子電解質との界面では水が保持され難くなり、ガス拡散性の向上を得やすい。このため、第3の実施例においては、電極触媒層におけるフラディングを抑制することができ、第2の実施例に比較して更に高電流密度領域での出力電圧の降下を小さくすることができる。

【0075】次に、第4実施例について説明する。この第4実施例では、第1実施例における静置工程に替えて、以下に説明する薄膜化工程を採った点で第1実施例と相違し、燃料電池セル構造等や準備工程における電極触媒層形成用ペーストの組成は第1実施例と同一である。

【0076】この第4実施例で採用した薄膜化工程では、第1実施例における準備工程で調製した電極触媒層形成用ペーストから、薄膜形成装置を用いて薄膜を形成する。ここで、薄膜化工程の説明に先立ち、当該工程に用いる薄膜形成装置20について説明する。

【0077】薄膜形成装置20は、その概略構成を表わした図6に示すように、中心軸を中心に回転する中空の筒状回転容器22を備え、その側壁には、筒状回転容器22内を加熱するヒータ24が埋設されている。また、筒状回転容器22の内周壁には、厚さ300 μ mのテフロンシート26が周壁に沿って固定されている。このテフロンシート26は、筒状回転容器22の内周壁に取り外し自在であり、取付前にはその表面がエタノールで洗浄される。また、筒状回転容器22の下端中央には、有機溶媒蒸気や電極触媒層形成用ペーストの導入口28が設けられている。一方、上端中央には、筒状回転容器22内を吸引する吸引口30が設けられており、この吸引口30は図示しない真空吸引装置に接続されている。なお、筒状回転容器22の上端面は、開閉できるよう構成されている。

【0078】この薄膜形成装置20を用いた薄膜化工程では、まず、導入口28から電極触媒層形成用ペーストの有機溶媒と同一の有機溶媒を導入し、筒状回転容器22内を飽和蒸気圧の有機溶媒で満たす。これにより、筒状回転容器22内は、電極触媒層形成用ペーストが導入されても、ペーストにおける有機溶媒が揮発しない環境

となる。そして、この筒状回転容器22を回転させつつ導入口28から電極触媒層形成用ペースト32を導入し、筒状回転容器22を、20G（Gは重力加速度）の遠心力がかかる回転速度で20分間回転する。この筒状回転容器22の回転の間に、電極触媒層形成用ペースト32は、遠心力を受けて筒状回転容器22内周壁のテフロンシート26に沿って膜状に延ばされる。そして、電極触媒層形成用ペースト32における触媒担持カーボンは、やはりこの遠心力を受け、強制的にテフロンシート26側に沈降する。この強制的な沈降により、触媒担持カーボンは、テフロンシート26側に短時間のうちに積層し、筒状回転容器22の回転軸側は、フッ素系スルホン酸高分子樹脂溶液の存在する上澄みとなる。つまり、この薄膜化工程により、図3に示す第1実施例の静置工程での触媒担持カーボンの沈降が速やかに起こる。

【0079】その後、筒状回転容器22の回転を継続し、その間にヒータ24により筒状回転容器22内を50℃に加熱すると共に、吸引口30を介して筒状回転容器22内を真空吸引する。つまり、筒状回転容器22の高速回転させてペーストを膜状とする薄膜化工程に続いて、真空乾燥を有する膜形成工程を行なう。この薄膜工程は、筒状回転容器22の回転中に真空乾燥を行なう点で第1実施例の薄膜工程と相違するに過ぎない。この薄膜工程に続いては、第1実施例と同様の工程を経る。しかし、ホットプレスを経た電解質膜10との密着に際しては、筒状回転容器22の回転中にその回転軸側に位置していた側の膜面が、電解質膜10と密着される。

【0080】従って、この第4実施例の燃料電池であっても、第1実施例と同様に、電極触媒層の電解質膜側では高分子電解質量が多くて触媒担持カーボン間の空隙が小さく、電極側で高分子電解質量が少なく触媒担持カーボン間の空隙が大きくなる。このため、第4実施例の燃料電池でも、電極触媒層における触媒の利用効率を高めて電極反応をより円滑で活発にし、電池性能をより一層向上させることができる。

【0081】また、表1における第4実施例の燃料電池についてのデータから明らかなように、この第4実施例の燃料電池によっても、各電流密度について比較例燃料電池より高い電池電圧が得られると共に、高電流密度領域であっても、電極触媒層における触媒の利用効率を維持できた。

【0082】更に、この第4実施例では、遠心力により触媒担持カーボンの沈降を強制的に行なうので、短時間のうちに沈降を完了させる。よって、第4実施例の製造工程によれば、筒状回転容器22内に遠心力を及ぼすという簡便な工程を採るだけで、高い電池性能を有する燃料電池を短時間のうちに製造することができる。しかも、触媒担持カーボンの沈降を遠心力により行なうので、調製の困難なペーストのレオロジーに左右されることがなくこの沈降を起こすことができる。よって、ペース

トのレオロジーの調製が不要となり、製造工程の簡略化を図ることができる。加えて、第4実施例の製造工程によれば、筒状回転容器22内周壁のテフロンシート26に沿って形成された電極触媒層形成用ペースト32の薄膜の均一化を通して、カソード側電極触媒層12、アノード側電極触媒層14の厚みの均一化も達成できる。また、電極触媒層形成用ペーストの歩留まりの向上をも図ることができる。

【0083】次に、第5実施例の燃料電池について説明する。この第5実施例の燃料電池では、その製造工程の準備工程において、過剰のフッ素系スルホン酸高分子樹脂溶液と有機溶媒を用いた電極触媒層形成用ペーストを調製する点と、独立した構成部材としての電解質膜10を用いない点で第4実施例と異なる。

【0084】つまり、この第5実施例の準備工程では、白金（平均粒径約1nm）を20wt%担持した触媒担持カーボン（平均粒径約20nm）1gに対し、フッ素系スルホン酸高分子樹脂溶液（当該樹脂の固形分が5wt%で配合された溶液）を150ml、有機溶媒としてプロピレングリコールを100ml秤量する。そして、必要なだけの量の触媒担持カーボン、フッ素系スルホン酸高分子樹脂溶液および有機溶媒をこの比率で用意し、フッ素系スルホン酸高分子樹脂溶液が過剰の電極触媒層形成用ペーストを調製した。

【0085】その後は、第4実施例と同様に、薄膜形成装置20を用いた薄膜化工程と膜形成工程とを行ない、電極触媒層形成用ペーストから薄膜を形成した。この場合、薄膜化工程では、筒状回転容器22を30Gの遠心力がかかる回転速度で120分間回転させた。この第5実施例では、薄膜化工程の間に膜状に延ばされたペーストにおいて、触媒担持カーボンの積層の上に多量の上澄みが残し、この状態で膜形成工程を経て薄膜を形成した。なお、膜形成工程においては、100℃で真空乾燥を行なった。

【0086】こうして形成された薄膜であっても、薄膜化工程の際のテフロンシート側で高分子電解質量が少なく触媒担持カーボン間の空隙が大きくなる。また、テフロンシート側から離れるに従って高分子電解質が多くなり触媒担持カーボン間の空隙が小さくなる。そして、テフロンシートと反対側（筒状回転容器22の回転軸側）では、触媒担持カーボンの積層の上に、フッ素系スルホン酸高分子樹脂（高分子電解質）のみの領域が形成される。

【0087】第5実施例では、薄膜化工程、膜形成工程を経た後に次の工程を行なう。まず、薄膜化工程、膜形成工程を経て上記の電極触媒層形成用ペーストから形成された薄膜を2枚用意する。そして、この2枚の薄膜を、高分子電解質のみの領域が形成され側の膜面同士を密着させてホットプレス（126℃×100kg/cm²）する。こうして、触媒担持カーボンが積層した電極

触媒層を両側に有する電極触媒構造体を得た。この電極触媒構造体では、その中央に、高分子電解質のみの領域が接合した約50μmのキャスト膜が形成された。その後は、テフロンシートを除去し、カソード50とアノード52で電極触媒構造体を挟持してこれらを一体化させ燃料電池を完成させた。

【0088】この第5実施例の燃料電池では、電極触媒構造体中央で高分子電解質のみの領域が接合してなるキャスト膜が約50μmの厚みを有することから、このキャスト膜を電解質膜10の代用として用いることができる。しかも、上記した各実施例と同様に、電極側では高分子電解質量が少なく触媒担持カーボン間の空隙が大きくなり、キャスト膜側では高分子電解質が多くなり触媒担持カーボン間の空隙が小さくなる。従って、この第5実施例の燃料電池であっても、上記した各実施例と同様に、電極触媒層における触媒の利用効率を高めて電極反応をより円滑で活発にし、電池性能をより一層向上させることができる。

【0089】この第5の実施例の燃料電池においては、電解質膜に相当するキャスト膜が薄膜に形成されているので、電解質膜としての抵抗値を下げるができる。このため、第5の実施例の燃料電池では、更に高電流密度領域での出力電圧の低下を抑制することができる。

【0090】また、表1における第5実施例の燃料電池についてのデータから明らかなように、この第5実施例の燃料電池によっても、各電流密度について比較例燃料電池より高い電池電圧が得られると共に、高電流密度領域であっても、電極触媒層における触媒の利用効率を維持できた。

【0091】更に、この第5実施例では、電極触媒構造体中央のキャスト膜を電解質膜10の代用として用いるので、電解質膜10を個別に用意する必要がない。このため、第5実施例では、燃料電池の構成ばかりか、その製造工程をも簡略化することができる。

【0092】次に、第6実施例の燃料電池について説明する。この第6実施例の燃料電池では、燃料電池セル構造は第1実施例と同一である。しかし、カソード側電極触媒層12、アノード側電極触媒層14がそれぞれ第1～第3の触媒層が積層した3層構造である点で上記した第1実施例と相違する。このような3層構造の電極触媒層を有する第6実施例の燃料電池は、以下の製造工程を経て製造される。

【0093】まず、第1触媒層を形成するための第1触媒層形成用ペーストを調製する。即ち、白金（平均粒径約1nm）を20wt%担持した触媒担持カーボン（平均粒径約20nm）1gに対し、フッ素系スルホン酸高分子樹脂溶液（当該樹脂の固形分が5wt%で配合された溶液）を15ml秤量する。更に、有機溶媒として、エチレングリコールモノイソプロピルエーテルおよびイソプロパノールをそれぞれ5mlずつ秤量する。そし

て、これら原料の密閉容器中での超音波分散を経て第1触媒層形成用ペーストを調製する。同様に、第2触媒層形成用ペーストと第3触媒層形成用ペーストとを調製する。この際、第2触媒層形成用ペーストでは、触媒担持カーボン1gに対してフッ素系スルホン酸高分子樹脂溶液が10ml、第3触媒層形成用ペーストでは、触媒担持カーボン1gに対してフッ素系スルホン酸高分子樹脂溶液が5ml秤量され、有機溶媒については第1触媒層形成用ペーストと同量である。つまり、第1～第3の触媒層の形成のためのそれぞれのペーストでは、触媒担持カーボンに対するフッ素系スルホン酸高分子樹脂溶液量が異なり、第1触媒層形成用ペースト、第2触媒層形成用ペースト、第3触媒層形成用ペーストの順にフッ素系スルホン酸高分子樹脂溶液量が少なくなる。

【0094】次に、上記調製したそれぞれのペーストから、第1実施例と同様に、テフロンシート上にドクターブレードにより均一厚さのペースト印刷物を得る。この場合、第1触媒層形成用ペーストと第3触媒層形成用ペーストからのペースト印刷物では、その厚さを50 μ mとし、第2触媒層形成用ペーストからのペースト印刷物では、100 μ mとした。この得られたペースト印刷物では、第1触媒層形成用ペースト、第2触媒層形成用ペースト、第3触媒層形成用ペーストの順にペースト印刷物におけるフッ素系スルホン酸高分子樹脂量（高分子電解質量）が少なくなる。

【0095】その後は、得られたそれぞれのペースト印刷物を即座に常温乾燥に付して50℃で真空乾燥に処する。これにより、高分子電解質であるフッ素系スルホン酸高分子樹脂で被覆された触媒担持カーボンが積層した薄膜がそれぞれ形成される。次いで、それぞれの薄膜を、触媒担持カーボンに対するフッ素系スルホン酸高分子樹脂量が多い順に電解質膜10に積層する。つまり、まず最初に、第1触媒層形成用ペーストからペースト印刷物を経て形成された薄膜を電解質膜10に密着してホットプレス（126℃ \times 100kg/cm²）する。次に、このプレス済みの薄膜からテフロンシートを除去し、シート除去後の薄膜に、第2触媒層形成用ペーストから形成済みの薄膜を密着してホットプレスする。同様に、シート除去後の薄膜に、第3触媒層形成用ペーストから形成済みの薄膜を密着してホットプレスする。

【0096】これにより、それぞれの薄膜が第1～第3の触媒層となり、これらが積層した3層構造の電極触媒層（カソード側電極触媒層12、アノード側電極触媒層14）が形成される。そして、この両電極触媒層にカソード50、アノード52をプレスしてこれらを一体化し、燃料電池（セル）を完成させた。なお、上記したそれぞれの薄膜は、ホットプレスに先立ち予め電極サイズに裁断される。

【0097】この第6実施例の燃料電池では、第1、第2、第3の触媒層の順に高分子電解質量が少なくなつて

いる。よって、上記した各実施例と同様に、電解質膜側の第1の触媒層では高分子電解質量が多くて触媒担持カーボン間の空隙が小さく、電極側の第3の触媒層で高分子電解質量が少なくて触媒担持カーボン間の空隙が大きくなる。このため、第6実施例の燃料電池でも、電極触媒層における触媒の利用効率を高めて電極反応をより円滑で活発にし、電池性能をより一層向上することができる。

【0098】また、表1における第6実施例の燃料電池についてのデータから明らかなように、この第6実施例の燃料電池によっても、各電流密度について比較例燃料電池より高い電池電圧が得られると共に、高電流密度領域であっても、電極触媒層における触媒の利用効率を維持できた。

【0099】以上本発明の実施例について説明したが、本発明はこの様な実施例になんら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において種々なる態様で実施し得ることは勿論である。

【0100】例えば、上記した第4実施例における薄膜化工程で使用する電極触媒形成用ペーストを第2、第3実施例で使した電極触媒形成用ペースト、即ち異なる粒径の触媒担持体を混合・分散したペーストとしてもよい。このように構成することで、電極触媒層、延いては燃料電池の製造時間を短縮することができる。

【0101】また、第5実施例において、電極触媒形成用ペーストに通常の触媒担持カーボン（平均粒径20～40 μ m）よりその平均粒径が小さい触媒担持カーボン、例えば白金触媒を担持しその平均粒径が1～5 μ mの触媒担持カーボンを少量配合するよう構成してもよい。このように構成した場合には、薄膜化工程においては、この微細粒径の触媒担持カーボンの沈降は通常の触媒担持カーボンより遅延しておきる。つまり、通常の触媒担持カーボンの沈降完了後にも、微細粒径の触媒担持カーボンは沈降の過程にある。このため、電極触媒構造体中央のキャスト膜を微細粒径の触媒担持カーボンが少量残留したキャスト膜とすることができる。

【0102】よって、カソード50又はアノード52から対向する電極側に燃料ガスがクロスリークしてきても、この燃料ガスをキャスト膜中の微細粒径の触媒担持カーボンにおける触媒により電極触媒構造体中で電極反応に供することができる。従って、燃料ガス同士の反応（水素と酸素の反応）が電極触媒構造体で起きることを回避でき、キャスト膜の不用意な熱損傷を防止することができる。また、電極反応により生成する生成水によりこのキャスト膜を湿潤化することができ、当該膜の水素イオン拡散を阻害することがない。

【0103】また、第6実施例では、電極触媒層を第1、第2、第3の触媒層を積層した3層構造としたが、2層構造或いは4層以上の構造とすることもできる。

【0104】更に、上記した各実施例では、電極触媒層

形成用ペーストの調製の際に触媒担持カーボンをただ単にフッ素系スルホン酸高分子樹脂溶液（高分子電解質溶液）と有機溶媒に混合しこれらを超音波分散させた。しかし、一般にカーボンは疎水性を有し、フッ素系スルホン酸高分子樹脂は自身のスルホン基により親水性を有する。このため、超音波分散が不十分であったりすると、互いの性質により触媒担持カーボンはカーボン同士で凝集して、触媒担持カーボンのフッ素系スルホン酸高分子樹脂被覆（高分子電解質被覆）が不十分となる虞がある。よって、高分子電解質による触媒担持カーボンの確実な被覆を図るために、以下のようにして電極触媒層形成用ペーストを調製することが好ましい。

【0105】例えば、高分子電解質溶液に混合させる触媒担持カーボンを、その表面芳香族環に塩基性の官能基が結合したカーボンとしたり、正電荷に帯電したカーボンとする。このようにすれば、次のような理由から、触媒担持カーボン同士の凝集は起きないので、高分子電解質による触媒担持カーボンの確実な被覆を図ることができる。

【0106】表面芳香族環に塩基性の官能基が結合した触媒担持カーボンでは、その表面芳香族環に結合した塩基性の官能基が溶液中において陽イオンに変遷する。このため、触媒担持カーボン同士は、電氣的に反発しあい高分子電解質溶液中で凝集することは少なくなる。しかも、高分子電解質は水素イオン（陽イオン）に対して陰性のイオン交換基（例えばスルホン基）を有するので、触媒担持カーボンは高分子電解質と電気化学的に引き合う。この結果、表面芳香族環に塩基性の官能基が結合した触媒担持カーボンを用いて調製した電極触媒層形成用ペーストでは、個々の触媒担持カーボンは確実に高分子電解質にて被覆される。

【0107】一方、正電荷に帯電させた触媒担持カーボンは、その帯電電荷により互いに電氣的に反発しあい凝集することは少なくなる。そして、陰性のイオン交換基を有する高分子電解質と電気化学的に引き合う。この結果、正電荷に帯電させた触媒担持カーボンを用いて調製した電極触媒層形成用ペーストであっても、個々の触媒担持カーボンは確実に高分子電解質にて被覆される。

【0108】そして、このような触媒担持カーボンを用いれば、個々の触媒担持カーボンが高分子電解質で確実に被覆されていることから、高分子電解質量の変化を通してより確実に、電極側では反応ガスの拡散透過性を高く電解質膜側では水素イオンの導電性を高くできる。

【0109】なお、触媒担持カーボンの表面芳香族環への塩基性の官能基の結合は、次のようにして行なえばよい。まず、触媒担持カーボン粒子を、硝酸（ HNO_3 ）で加熱処理して（加熱温度：約400℃）、カーボンの表面芳香族環をニトロ化（ $-\text{NO}_2$ ）する。次いで、ニッケルを還元触媒として用い、このニトロ基（ $-\text{NO}_2$ ）を水素で還元してアミノ基（ $-\text{NH}_2$ ）に置換す

る。こうして、触媒担持カーボンの表面芳香族環に塩基性の官能基であるアミノ基（ $-\text{NH}_2$ ）が結合される。このアミノ基（ $-\text{NH}_2$ ）は、溶液中においてイオン化し陽イオン（アンモニウムイオン）に変遷する。

【0110】また、触媒担持カーボンへの正電荷の帯電は、図7に示すペースト調製装置60を用いて、次のようにして行なえばよい。まず、触媒担持カーボン粒子を、ペースト調製装置60の正電荷帯電室62に入れ込む。ここで、正電荷の帯電の説明に先立ち、ペースト調製装置60について説明する。

【0111】ペースト調製装置60は、誘電体64を挟んで正電荷帯電室62と負電荷帯電室66とを備える。そして、各帯電室内の電極板62a、66aには、スイッチ68が閉じられると、直流電源70の電荷を受けて、正・負の電荷がかかる。正電荷帯電室62は、密閉されており、触媒担持カーボンやフッ素系スルホン酸高分子樹脂溶液を入れ込むための入り口バルブ62bと、封入物を排出するための排出バルブ62cを有する。

【0112】触媒担持カーボンを入り口バルブ62bから正電荷帯電室62に入れ込んだ後には、スイッチ68を閉じて正電荷帯電室62内の電極板62aを正電荷をかける。これにより、正電荷帯電室62において触媒担持カーボンは正電荷に帯電される。

【0113】こうして触媒担持カーボンが正電荷に帯電している状態で、入り口バルブ62bから高分子電解質溶液と有機溶媒をそれぞれ入れ込む。そして、図示しない超音波ホーンから正電荷帯電室62に超音波を放射して、正電荷に帯電した触媒担持カーボンを高分子電解質溶液に超音波分散させる。

【0114】

【発明の効果】以上詳述したように請求項1および請求項6記載の燃料電池では、電極触媒層における触媒担持体間の空隙を電極側で大きくして反応ガスの拡散透過性を電極側で高くし、高分子電解質量を電極と反対側の固体高分子電解質膜側で多くして水素イオンの導電性を固体高分子電解質膜側で高めた。よって、電極触媒層では、電極側で反応ガスの拡散速度が高まると共に、電極と反対側の固体高分子電解質膜側で水素イオンの導電速度が高まる。この結果、請求項1および請求項6記載の燃料電池によれば、電極触媒層における触媒の利用効率を高めて電極反応をより円滑で活発にし、電池性能をより一層向上することができる。

【0115】また、請求項2ないし請求項5および請求項7記載の燃料電池の製造方法によれば、準備した混合溶液の静置、或いは混合溶液への遠心作用、若しくは二以上の薄膜の積層等の簡便な工程を採るだけで、高い電池性能を有する燃料電池を製造することができる。

【0116】請求項3記載の燃料電池の製造方法によれば、その製造時間を短縮化することができる。

【0117】請求項4記載の燃料電池の製造方法によれば、

ば、触媒担持体の積層自体でその底側ほど触媒担持体間の空隙を大きく底から離れるほど触媒担持体間の空隙を小さくできる。よって、電極触媒層においては、固体高分子電解質膜側でより水素イオンの導電性が高く電極側でより反応ガスの拡散透過性が高い燃料電池を製造することができる。

【0118】請求項6記載の燃料電池では、固体高分子電解質膜を必要としないので、燃料電池の構成ばかりか、その製造工程をも簡略化することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例における燃料電池のセル構造の模式図。

【図2】第1実施例の製造工程を説明するためのものであり、触媒担持カーボンのペースト印刷物における沈降の初期の様子を模式的に表わした模式図。

【図3】同じく、触媒担持カーボンのペースト印刷物における沈降の様子を模式的に表わした模式図。

【図4】第1実施例のカソード側電極触媒層12における触媒担持カーボンと高分子電解質の存在の様子を模式的に表わした模式図。

【図5】第2実施例のカソード側電極触媒層12における触媒担持カーボンと高分子電解質の存在の様子を模式

的に表わした模式図。

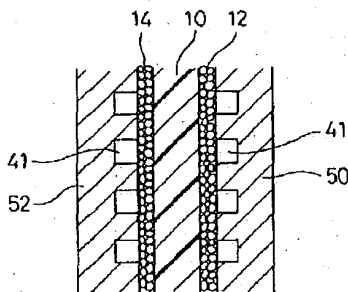
【図6】電極触媒層形成用ペーストから薄膜を形成するために第4実施例で用いた薄膜形成装置20の概略構成図。

【図7】変形例における電極触媒層形成用ペーストを調製するために用いたペースト調製装置60の概略構成図。

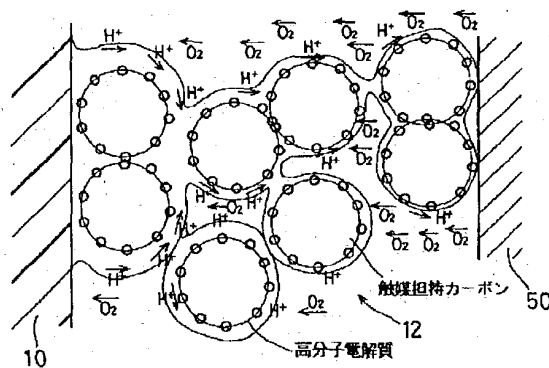
【符号の説明】

- 10…電解質膜
- 12…カソード側電極触媒層
- 14…アノード側電極触媒層
- 20…薄膜形成装置
- 22…筒状回転容器
- 24…ヒータ
- 26…テフロンシート
- 28…導入口
- 30…吸引口
- 32…電極触媒層形成用ペースト
- 41…流路
- 50…カソード
- 52…アノード

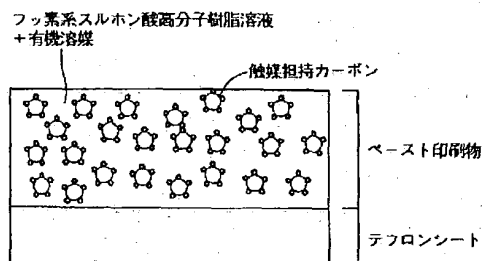
【図1】



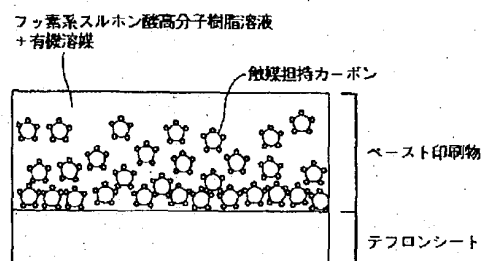
【図4】



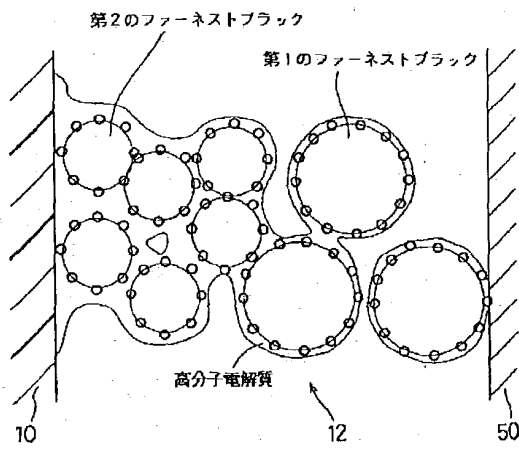
【図2】



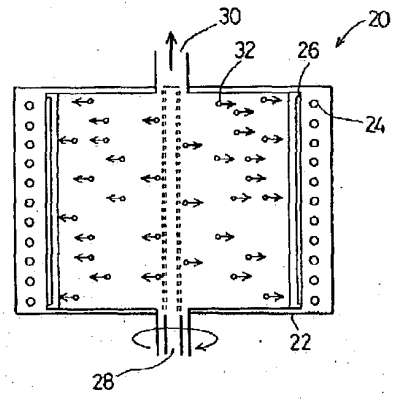
【図3】



【図5】



【図6】



【図7】

